

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-225769

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B44C 1/165

(21)Application number : 11-030329

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1999

(72)Inventor : SHINJO TAKASHI
OKUTO MASAZUMI

(54) HOT STAMPING FOIL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a hot stamping foil provided with a bonded layer of respective balanced characteristics such as the softening temperature, bonding properties and resin strength and also provided with another bonded layer of superior wear resistance and resin strength, good softening properties and bonding properties.

SOLUTION: In a hot stamping foil formed of at least a protective layer, a decorative layer and a bonded layer laminated all together in the above order on a base film, a copolymerized resin composed of a styrene monomer and a (metha)acrylic ester monomer is contained in the above bonded layer, and the foil is provided with features in which the weight average molecular weight of the copolymerized resin is $3 \times 10^3 - 5 \times 10^4$, the storage elasticity modulus G' at 120°C is $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ or less and the glass transition temperature is 40°C or higher.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the hot-stamping foil with which the laminating of a protective layer, an ornament layer, and the glue line was carried out to this order at least on the base material film The copolymerization resin (A) of a styrene system monomer and an acrylic ester (meta) system monomer contains in the above-mentioned glue line. this copolymerization resin (A) — weight average molecular weight — 3×10^3 to 5×10^4 it is — hot-stamping foil characterized by for storage-modulus G' in 120 degrees C being below 2.0×10^3 Pa, and glass transition temperature being 40 degrees C or more.

[Claim 2] In the hot-stamping foil with which the laminating of a protective layer, an ornament layer, and the glue line was carried out to this order at least on the base material film The copolymerization resin (B) of a styrene system monomer and an acrylic ester (meta) system monomer contains in the above-mentioned glue line. This copolymerization resin (B) weight average molecular weight MWL — 3×10^3 to 5×10^4 it is — with a low-molecular-weight copolymer (B1) Hot-stamping foil characterized by for weight average molecular weight MWH consisting of an amount copolymer of macromolecules (B-2) which is 8×10^4 to 2×10^6 , for storage-modulus G' in 120 degrees C being below 2×10^3 Pa, and glass transition temperature being 40 degrees C or more.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-225769

(P2000-225769A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
B 4 1 M 5/00	1 0 1	B 4 1 M 5/00	1 0 1 2 H 0 8 6
B 4 4 C 1/165		B 4 4 C 1/165	H 3 B 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-30329

(22) 出願日 平成11年2月8日 (1999.2.8)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 新城 隆

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(72) 発明者 奥戸 正純

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H086 CA14 CA16 CA19 CA21

3B005 EA01 EB01 EC01 EC02 FB11

FB61 FE03 FF01 FG02Z

FG08Z

(54) 【発明の名称】 ホットスタンピングホイル

(57) 【要約】

【課題】 軟化温度、接着性及び樹脂強度の各特性においてバランスのとれた接着層を有するホットスタンピングホイル、また、耐摩耗性及び樹脂強度に優れ、且つ良好な軟化性及び接着性を示す接着層を有するホットスタンピングホイルを提供する。

【解決手段】 基材フィルム上に少なくとも保護層、装飾層及び接着層がこの順に積層されたホットスタンピングホイルにおいて、上記接着層中にスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂

(A) が含有され、該共重合樹脂(A)は重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であり、 120°C における貯蔵弾性率 G' が $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下、ガラス転移温度が 40°C 以上であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材フィルム上に少なくとも保護層、装飾層及び接着層がこの順に積層されたホットスタンピングホイルにおいて、上記接着層中にスチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂（A）が含有され、該共重合樹脂（A）は重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であり、 120°C における貯蔵弾性率 G' が $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下、ガラス転移温度が 40°C 以上であることを特徴とするホットスタンピングホイル。

【請求項2】 基材フィルム上に少なくとも保護層、装飾層及び接着層がこの順に積層されたホットスタンピングホイルにおいて、上記接着層中にスチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂（B）が含有され、該共重合樹脂（B）は、重量平均分子量 M_{WL} が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である低分子量共重合体（B1）と、重量平均分子量 M_{WH} が $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ である高分子量共重合体（B2）とからなり、 120°C における貯蔵弾性率 G' が $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下であり、ガラス転移温度が 40°C 以上であることを特徴とするホットスタンピングホイル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材フィルムに保護層、装飾層、接着層等からなる転写層が積層され、熱と圧力とを加えることにより対象物に該転写層を転写する転写箔（以下「ホットスタンピングホイル」という）に関する。

【0002】

【従来の技術】図1は従来から用いられているホットスタンピングホイル及びそれを用いた転写方法を説明するための断面図である。図1において、ホットスタンピングホイルHは基材フィルム1の上に離型層2、保護層3、装飾層4及び接着層5よりなる転写層6が積層された構成である。このホットスタンピングホイルHを用いて成形品7の表面（以下「転写面」という）に転写するには、基材フィルム1の上から加熱板8で加熱しながら圧着し、接着層5が転写面に接着した後、離型層2とともに基材フィルム1を剥離すると、転写面7に転写層6が転写される。このような転写方法はホットスタンプ法と呼ばれ、塗装、メッキ、直接蒸着と並び有力な表面加飾法のひとつである。

【0003】ホットスタンプ法は塗装法等と比較すると以下の利点を有する。

- (1) 溶剤を使用しないため公害防止設備を必要としない。
- (2) 転写工程が簡単で、スタンプ機の手扱いも簡便である。
- (3) 自由にパターン状の図柄を選ぶことができ、色調の選択も豊富である。

(4) プラスチックの他、紙、布、レザー等応用範囲が広い。

【0004】しかし、ホットスタンプ法によると瞬間的に熱と圧力とを加えるため、接着層に用いられる樹脂は熱で流動して接着性を発揮するような、例えば、アクリル系、ポリエステル系、塩化ビニル系、合成ゴム系等の熱可塑性樹脂が用いられている。しかしながら、これらの樹脂は軟化温度、接着性及び樹脂強度の各特性においてバランスのとれたものが少なく、接着性が不足する樹脂では粘着付与剤を多量に添加したり、軟化温度が高い樹脂ではホットスタンプの際の加熱温度を高くしたり、また、圧着時間を長めに設定する等の調整が必要であるなどの問題があった。

【0005】ホットスタンプ法は家電製品、自動車外装品、家具調度類等の表面装飾に利用されているが、このような用途においては表面硬度や耐摩耗性が求められる。そのためには、ホットスタンピングホイルの保護層に電子線硬化型や紫外線硬化型の樹脂塗料を用いる方法がある（例えば、特開昭60-239277号公報）。

【0006】また、保護層の樹脂としてアクリル系共重合体樹脂と熱硬化型樹脂であるメラミン樹脂とを配合した組成物を用いることが提案されている（特開昭55-166287号公報）。この方法によれば保護層の樹脂強度が向上するので保護層表面の耐摩耗性は向上するが、保護層に続いて形成される接着層はホットスタンピングホイルで一般的に使用される熱可塑性樹脂（例えばアクリル系、ポリエステル系、塩化ビニル系、合成ゴム系等）を用いているため、樹脂強度は高められず、接触物と摩擦する際に接着層と転写面との界面で剥離を生ずる可能性があり、ホットスタンピングホイル全体の耐摩耗性の向上は認められない。

【0007】上記の問題を解決する手段として、接着層にも架橋硬化性樹脂を含有させることが提案されている（特公平2-53885号公報）。この方法によれば接着層の樹脂強度が上昇するのでホットスタンピングホイル全体の耐摩耗性は向上する。しかしながら、接着層に架橋硬化性樹脂を含有させた結果として、接着層樹脂のフロー軟化点が上昇し、そのためホットスタンプの加熱温度を高くしたり、圧着時間を長めに設定する等の調整が必要になるなどの問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第1の目的は、軟化温度、接着性及び樹脂強度の各特性においてバランスのとれた接着層を有するホットスタンピングホイルを提供することにある。また、本発明の第2の目的は、耐摩耗性及び樹脂強度に優れ、且つ良好な軟化性及び接着性を示す接着層を有するホットスタンピングホイルを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載のホットス

タンピングホイルは、基材フィルム上に少なくとも保護層、装飾層及び接着層がこの順に積層されたホットスタンピングホイルにおいて、上記接着層中にスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂(A)が含有され、該共重合樹脂(A)は重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であり、 120°C における貯蔵弾性率 G' が $2.0 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下、ガラス転移温度が 40°C 以上であることを特徴とするものである。

【0010】又、請求項2記載のホットスタンピングホイルは、基材フィルム上に少なくとも保護層、装飾層及び接着層がこの順に積層されたホットスタンピングホイルにおいて、上記接着層中にスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂(B)が含有され、該共重合樹脂(B)は、重量平均分子量 M_{WL} が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である低分子量共重合体(B1)と、重量平均分子量 M_{WH} が $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ である高分子量共重合体(B2)とからなり、 120°C における貯蔵弾性率 G' が $2 \times 10^3 \text{ Pa}$ 以下であり、ガラス転移温度が 40°C 以上であることを特徴とするものである。

【0011】本発明において、接着層に含有される共重合樹脂(A)及び(B)を構成するためのスチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等が挙げられる。これらの中では特にスチレンが好ましく用いられる。

【0012】(メタ)アクリル酸エステル系単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸メチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアрилなどのアクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステルの他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシブチル、メタクリル酸グリシジル、

ビスグリシジルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メタクリロキシホスフェート等が挙げられる。これらの中では、特にアクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸*n*-ブチル等が好ましく用いられる。

【0013】また、共重合樹脂(A)及び(B)には、その他のビニル系単量体が含有されてもよい。その他のビニル系単量体としては特に限定はなく、例えば、(メタ)アクリル酸もしくはその α -エチルアクリル酸、クロトン酸等の(メタ)アクリル酸又はその α -アルキル誘導体もしくは β -アルキル誘導体；フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はそのモノエステル誘導体もしくはジエステル誘導体；コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

【0014】上記共重合樹脂(A)及び(B)は架橋構造を有するものであってもよく、架橋剤が共重合されたものであってもよい。架橋剤は特に限定されず、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能性のもの；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、オリゴエステル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル)プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリールクロレンデート等の多官能性のものなどが挙げられる。

【0015】請求項1における共重合樹脂(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された重量平均分子量が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であることが必要である。重量平均分子量が 3×10^3 未満の場合には転写時に接着層が流出して転写面に液だれが発生したり、接着層の樹脂強度が低下したりする。一方、重量平均分子量が 5×10^4 よりも大きくなると接着性が低下する。

【0016】請求項2における低分子量共重合体(B

1) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定された重量平均分子量M_{WL}が $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ であり、高分子量共重合体(B2)の重量平均分子量M_{WH}が $8 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$ であることが必要である。これは低分子量共重合体(B1)が共重合樹脂

(B)全体の軟化温度を比較的低温とし、ホットスタンピングホイルの接着層に低温での流動性を与え、高分子量共重合体(B2)は樹脂の強度を高め、結果としてホットスタンピングホイルの耐磨耗性を高めるように作用する。それ故、これらの作用を果たすために低分子量共重合体(B1)及び高分子量共重合体(B2)の重量平均分子量M_{WL}及びM_{WH}が上記の範囲に設定される。

【0017】上記低分子量共重合体(B1)の重量平均分子量M_{WL}が 3×10^3 未満の場合には、転写時に接着層が流出して転写面に液だれが発生したり、接着層の樹脂強度が低下し、 5×10^4 よりも大きくなると接着性が低下する。また、高分子量共重合体(B2)の重量平均分子量M_{WH}が 8×10^4 未満の場合には、接着層の樹脂強度が不十分で耐磨耗性の改良効果が期待できず、 2×10^6 よりも大きくなると軟化温度が高くなり、転写時に加熱温度を高くしたり、圧着時間を長くする必要があり、更に接着性も低下する。

【0018】上記スチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂(A)及び(B)は、いずれも120℃における貯蔵弾性率G' (以下「G' 120」と記す)が 2.0×10^3 Pa以下であることが必要である。G' 120が 2.0×10^3 Paよりも大きいと樹脂の軟化温度が高くなるため、転写時の温度を高くしたり、圧着時間を長くしなければならず、接着性も低下する。

【0019】G' 120は小さいほど転写時の温度設定を低くすることができ、圧着時間を短縮できるなど作業効率の面で有利になるのでG' 120の下限は特に限定しない。しかし、G' 120が低下すると樹脂のガラス転移温度も低下し、共重合樹脂(A)及び(B)を接着層として用いたホットスタンピングホイルを基材に転写後、高温環境(例えば、夏季の日中に置かれた閉鎖した車内等)に放置した場合、前記の問題が起こるので、G' 120は 5×10^3 Pa以上であることが望ましい。尚、上記G' 120は、粘弾性測定装置RDA700(レオメトリックス社製)を用いて、表1に示す120℃における貯蔵弾性率の測定条件に従って測定したものである。

【0020】

【表1】

項 目	条 件
測定機器	粘弾性測定装置RDA700(レオメトリックス社製)
測定試料	錠剤成形器を用いて、樹脂を半径12.5mm、厚さ2～3mmの円盤状に成形したもの
測定治具	半径12.5mmの平行プレート
測定周波数	62.8 rad/sec
変形	5%
試料の伸長補正	自動測定モードにて調整
測定温度	70℃より150℃まで毎分3℃の割合で昇温

【0021】上記共重合樹脂(A)及び(B)はガラス転移温度(T_g)が40℃以上であることが必要である。T_gが40℃よりも低いと、該共重合樹脂を接着層として用いたホットスタンピングホイルを転写面に転写した後、夏季の日中の閉鎖した車内等のような高温環境に放置した場合、接着性が低下してホットスタンピングホイルが部分的に剥離を起こすおそれがある。このことによりT_gの上限は限定しないが、T_gが上昇すると樹脂のフロー軟化点も上昇し、上記の問題が生じるので90℃以下であることが望ましい。

【0022】尚、本発明では、JIS K 7121に準じて測定し、JIS K 7121 9.3「ガラス転移温度の求め方」に記載の中間点ガラス転移温度T_{mg}をもってガラス転移温度(T_g)と規定する。

【0023】請求項1における共重合樹脂(A)は、従来より公知の重合方法、例えば、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊重合等の方法によって得ることができる。

【0024】請求項2における共重合樹脂(B)は、上記低分子量共重合体(B1)と高分子量共重合体(B2)とを従来公知の重合方法、例えば、懸濁重合、乳化

重合、溶液重合、塊重合のいずれかにより別々に重合し、熱熔融ブレンドすることにより得ることができる。この際、共重合体(B1)と共重合体(B2)とを別々に溶剤に溶解して混合した後、溶剤を除去すると一層均一なブレンド物を得ることができる。より好ましくは、低分子量共重合体(B1)又は高分子量共重合体(B2)のいずれか一方を重合した後、その共重合体の存在下で他方の共重合体を重合することによって共重合体(B)を得る方法である。

【0025】本発明は上記共重合樹脂(A)及び(B)のいずれかがホットスタンピングホイルの接着層に含有されることを必須とする。以下に本発明のホットスタンピングホイルの基本構成を説明する。

【0026】本発明において用いられる基材フィルムは、転写箔として使用可能なものであればよく、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド等の合成樹脂フィルム、パルプ紙、合成紙等が挙げられる。その厚みは5～200 μmが好ましく、特に12～50 μmが好ましい。

【0027】上記基材フィルムにはまず保護層が積層されるが、基材フィルムと保護層とが容易に剥離できない場合には基材フィルムに離型剤を塗布して離型層を形成しておけばよい。離型剤としてはセルロース系、アクリル系、シリコン系、炭化水素系ワックス等の熱転写加工時に基材フィルムから保護層を容易に剥離させる機能を有するものが用いられる。離型剤は乾燥後の厚みが0.01~2 μ m程度の離型層となるように塗布すればよく、塗布手段はグラビアコート、リバースロールコート、ナチュラルコート等が用いられる。

【0028】上記保護層としては、例えば、アクリル系、ポリ塩化ビニル系、セルロース系、ポリエステル系、メラミン系、エポキシ系、フェノール系等の熱硬化性または熱可塑性の樹脂が用いられる。保護層の厚みは1~10 μ m程度が適当である。保護層の塗布手段としては、例えば、グラビアコート、リバースロールコート、ワイヤーバーコート、ブレードコート、ドクターナイフコート、シルクスクリーン印刷等が採用される。

【0029】上記保護層の上には装飾層が積層される。本発明でいう装飾層とは、例えば、透明樹脂層、着色層、絵柄層、あるいは金属蒸着層を単独もしくは組み合わせて用いたものである。透明樹脂層は保護層を構成する樹脂と同様の樹脂が使用できる。着色層は透明樹脂層に顔料等の着色剤を含有させたものであり、絵柄層はインキにより絵柄、図柄、模様を施したものである。また、金属蒸着層はアルミニウム、錫、銅、クロム等の金属層を真空蒸着により形成させたものである。装飾層の厚みは通常100~1000Åである。これら装飾層は1層に限らず2層以上を設けることも可能である。

【0030】上記装飾層の上には、接着層が積層される。本発明では接着層に前記共重合樹脂(A)及び(B)のいずれかが含有されることが必要であるが、接着層に要求される性能により、これら共重合樹脂以外に他の添加物が含まれてもよい。上記共重合樹脂は保護層と同様の手段でコートされ、その厚みは1~5 μ m程度が好ましい。

【0031】上記の構成を有するホットスタンピングホイルは、各種の合成樹脂等の転写面に被覆され、加熱体の熱と圧力がホットスタンピングホイルの基材フィルム側から加えられて接着層が転写面に接着された後、基材フィルムだけが剥離除去される。

【0032】(作用)請求項1に記載の発明によれば、接着層が特定範囲の重量平均分子量と G'_{120} 及び T_g を有する共重合樹脂(A)を含有するので、従来接着層として用いられている樹脂の種々の欠点を解消し、軟化温度、接着性及び樹脂強度の各特性においてバランスのとれた接着層を有するホットスタンピングホイルとなる。

【0033】請求項2に記載の発明によれば、接着層が特定範囲の重量平均分子量を有する低分子量共重合体

(B1)及び高分子量共重合体(B2)よりなる共重合樹脂(B)を含有するので、低分子量共重合体(B1)により樹脂全体の軟化温度が低下し、低温での流動性と接着性が得られる。また、高分子量共重合体(B2)により樹脂強度が高められる結果、接着層の耐磨耗性が高められる。更に、共重合樹脂(B)は特定範囲の G'_{120} と T_g とを有するので、接着層の樹脂強度を向上させながらも軟化温度の上昇を抑制することができ、接着性と樹脂強度とのバランスがとれた接着層を有するホットスタンピングホイルとすることができる。

【0034】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を説明する。

(実施例1)厚さ38 μ mのポリエステルフィルム(東レ社製、商品名「ルミラーT-70」)にコロナ放電処理し、該処理面に酢酸セルロースのアセトン5重量%溶液をグラビアコートし、120℃で1分間乾燥して厚み0.5 μ mの離型層を形成した。この離型層面にメラミン塗料(大日本インキ化学社製)をグラビアコートし、160℃で1分間乾燥して厚み5 μ mの保護層を形成した。上記保護層面に下記の方法で作製したスチレン系単量体と(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合樹脂(A)をトルエンで20重量%に希釈した塗料液を塗布した。

【0035】共重合樹脂(A)の製造

冷却器、温度計、攪拌機を備えたセパラブルフラスコ中にトルエン45重量部を投入し、このフラスコ内を窒素ガスで置換した後、トルエンの沸点まで加熱した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、スチレン80重量部、アクリル酸n-ブチル20重量部、過酸化ベンゾイル(重合開始剤)8重量部の混合液を2.5時間かけて滴下して溶液重合を行った。滴下終了後、トルエンの還流下で攪拌しながら1時間かけて熟成を行った。その後、フラスコ内の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下にトルエンを脱溶剤して共重合樹脂(A)を得た。得られた共重合樹脂(A)の重量平均分子量は 8.8×10^3 であり、 G'_{120} は 2.1×10^2 Pa、 T_g は55.4℃であった。

【0036】共重合樹脂(A)をトルエンで20重量%に希釈した塗料液を、上記保護層上にグラビアコートして150℃で1分間乾燥し、厚さ2 μ mの接着層を有するホットスタンピングホイルを得た。

【0037】(実施例2、3、比較例1~4)共重合樹脂(A)の組成と重合開始剤の配合量を表2に示すとおりとしたこと以外は、実施例1と同様にして共重合樹脂(A)を作製し、これを用いてホットスタンピングホイルを得た。

【0038】上記実施例1~3及び比較例1~4に示した共重合樹脂(A)の重量平均分子量、 G'_{120} 及び T_g は表2に示すとおりであった。

【0039】

【表2】

		共重合樹脂 (A) (重量部)	配合例 (重量)	重量平均 分子量	G'_{120} (Pa)	Tg (°C)
実施例	1	St/BA (80/20)	8	8.8×10^3	2.1×10^2	55.4
	2	St/BA (80/20)	0.5	4.3×10^4	5.4×10^2	69.5
	3	St/BA/MMA (75/15/10)	0.8	3.9×10^4	7.0×10^2	74.8
比較例	1	St/BA (80/20)	15	1.9×10^3	8.8×10	43.4
	2	St/BA (80/20)	0.2	7.2×10^4	5.6×10^2	70.1
	3	St/BA (50/50)	4	1.4×10^4	8.2×10	38.8
	4	St/BA/MMA (80/5/15)	0.35	4.5×10^4	2.4×10^3	82.2

【0040】表2、表3で用いた略号の説明

St: スチレン

BA: アクリル酸n-ブチル

MMA: メタクリル酸メチル

AAC: アクリル酸

MAH: 無水マレイン酸

MAAC: メタクリル酸

【0041】(実施例4~6、比較例5~8)請求項2

記載の低分子量共重合体(B1)と高分子量共重合体

(B2)の組成と配合量を表3に示すとおりとして共重

合樹脂(B)を作製した。それぞれの共重合樹脂(B)及びこれを構成する低分子量共重合体(B1)及び高分子量共重合体(B2)の重量平均分子量、 G'_{120} 、Tgは表3に示すとおりであった。上記共重合体樹脂(B)をトルエンで20重量%に希釈し、これを実施例1と同様にして形成した保護層上にグラビアコートし、150°Cで1分間乾燥して厚さ2μmの接着層を有するホットスタンピングホイルを得た。

【0042】

【表3】

		共重合樹脂 (B)		G'_{120} (Pa)	Tg (°C)
		共重合体組成 (重量部)	重量平均分子量		
実施例	4	B1: 低分子量共重合体 St/BA (80/20)	M_{WL} 8.8×10^3	3.8×10^2	56.5
		B2: 高分子量共重合体 St/BA/MMA (75/20/5)	M_{WH} 6.0×10^4		
	5	B1: 低分子量共重合体 St/BA (80/20)	M_{WL} 4.3×10^4	1.3×10^3	70.6
		B2: 高分子量共重合体 St/BA (75/25)	M_{WH} 1.1×10^5		
	6	B1: 低分子量共重合体 St/BA/MMA (75/15/10)	M_{WL} 3.9×10^4	9.4×10^2	75.3
		B2: 高分子量共重合体 St/BA (75/25)	M_{WH} 9.4×10^4		
比較例	5	B1: 低分子量共重合体 St/BA (80/20)	M_{WL} 1.1×10^4	3.6×10^2	61.5
		B2: 高分子量共重合体 St/BA (75/25)	M_{WH} 6.8×10^4		
	6	B1: 低分子量共重合体 St/BA (80/20)	M_{WL} 7.2×10^4	1.2×10^3	71.6
		B2: 高分子量共重合体 St/BA/MMA (75/20/5)	M_{WH} 8.0×10^5		
	7	B1: 低分子量共重合体 St/BA (50/50)	M_{WL} 1.4×10^4	1.1×10^3	39.2
		B2: 高分子量共重合体 St/BA/MMA (75/20/5)	M_{WH} 6.0×10^4		
	8	B1: 低分子量共重合体 St/BA/MMA (80/5/15)	M_{WL} 4.5×10^4	5.3×10^2	83.6
		B2: 高分子量共重合体 St/BA (70/30)	M_{WH} 1.9×10^5		

【0043】評価試験

実施例1~6及び比較例1~8で得られたホットスタンピングホイルを、ABS樹脂の平板上に転写層が接するように重ね、この上から加熱したシリコンゴム熱板を備えたアップダウン式スタンピングマシンにより2秒間スタンプした。尚、加熱温度は160°C、180°C、200°Cの3通りに設定して行った。作製したホットスタンピングホイル転写ABS平板について以下の評価を行ない、その結果を表4、5に示した。

【0044】(1) 接着層のABS平板上への液だれの

有無

接着層がホットスタンピングホイルとABS平板の密着部分からはみ出て平板上に付着するという「液だれ」の有無を目視で観察し、下記の基準で表した。

×: 液だれ有り ○: 液だれ無し

(2) ホットスタンピングホイルとABS平板との接着性

市販のセロテープ(積水化学工業社製、商品名「セロテープ#252」、幅24mm)を保護層の上面に貼付して90度剥離試験を行い、転写面表面からの剥離状態を

目視により観察し、その結果を下記の基準で表した。

××：全面剥離

×：全面積の約50%以上が剥離

△⁻：全面積の約25～50%が剥離

△⁺：全面積の約25%以下が剥離

○⁻：スポット状の剥離でかつ全面積の約5%以下が剥離

○：剥離なし

【0045】(3) 高温環境下に放置後のABS平板との密着性

50℃の恒温槽中で48時間放置後のホットスタンピングホイールとABS平板との密着状態を目視にて観察し、

下記の基準で表した。

×：剥離あり

△：縁の部分が僅かに剥離（全面積の約5%以下）

○：剥離なし

(4) 耐摩耗性の評価

摩擦堅牢度試験機に保護層面側を上にして固定し、保護層面にスチールウール（#0000）を載せ、500gの荷重を500回往復させて擦過した後、剥離の程度を観察した結果を上記(2)と同じ基準で表した。

【0046】

【表4】

		加熱温度 (℃)	ABS 平板上 の 液だれ	ABS 平板との 接着性 (90℃ 擦過)	高温環境放置 (50℃, 48hr)後の ABS 板との接着性
実 施 例	1	160	○	○	○
		180	○	○	○
		200	○	○	○
	2	160	○	○	○
		180	○	○	○
		200	○	○	○
	3	160	○	○	○
		180	○	○	○
		200	○	○	○
比 較 例	1	160	×	△ ⁻	○
		180	×	△ ⁻	○
		200	×	△ ⁻	○
	2	160	○	△ ⁻	○
		180	○	△ ⁻	○
		200	○	△ ⁺	○
	3	160	○	○	×
		180	○	○	△
		200	○	○	△
	4	160	○	××	○
		180	○	×	○
		200	○	△ ⁻	○

【0047】

【表5】

		加熱温度 (°C)	ABS 平板上 の 液だれ	ABS 平板との 接着性 (90°C環境)	高温環境放置 (50°C, 48hr)後の ABS 板との接着性	耐磨耗性 (スチール 500g, 500回)
実 施 例	4	160	○	○	○	○
		180	○	○	○	○
		200	○	○	○	○
	5	160	○	○	○	○
		180	○	○	○	○
		200	○	○	○	○
	6	160	○	○	○	○
		180	○	○	○	○
		200	○	○	○	○
比 較 例	5	160	○	△ ⁻	○	××
		180	○	△ ⁻	○	×
		200	○	△ ⁺	○	×
	6	160	×	△ ⁻	○	○
		180	×	△ ⁻	○	○
		200	×	△ ⁻	○	○
	7	160	○	○	×	○
		180	○	○	△	○
		200	○	○	△	○
	8	160	○	××	○	×
		180	○	×	○	△ ⁻
		200	○	△ ⁻	○	△ ⁺

【0048】表2及び表5より、実施例1～6のホットスタンピングホイルはホットスタンピング時に液だれは発生せず、ABS板との接着性も良好であった。これは高温下でもABS板との安定した密着性を維持できるものと考えられる。更に、実施例4～6のホットスタンピングホイルは耐磨耗性が良好であった。一方、比較例1～8のものはいずれかの評価項目で性能が劣っていた。以上の結果により、本発明のホットスタンピングホイルは軟化温度と接着性と樹脂強度とのバランスのとれた接着層を有するものであることが明らかである。

【0049】

【発明の効果】請求項1記載のホットスタンピングホイルは、従来から接着層として用いられている熱可塑性樹脂の種々の欠点を解消し、軟化温度、接着性及び樹脂強度の各特性においてバランスのとれた接着層を有するものである。請求項2記載のホットスタンピングホイル

は、接着層の耐磨耗性及び樹脂強度を向上させながら、軟化温度の上昇を抑制し、接着性と樹脂強度のバランスのとれた接着層を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホットスタンピングホイルの構成及び転写方法を説明するための説明図。

【符号の説明】

- 1：基材フィルム
- 2：離型層
- 3：保護層
- 4：装飾層
- 5：接着層
- 6：転写層
- 7：転写面
- 8：加熱板
- H：ホットスタンピングホイル

【図1】

